第 51 卷 第 8 期 2015 年 8 月 第993-1000页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.8 Aug. 2015 pp.993-1000

Zr-4合金在LiOH水溶液中腐蚀时氧化膜生长各向异性的研究*

苟少秋[1] 周邦新[1,2] 谢世敬[1] 徐 龙[1,2] 姚美意[1] 李 强[1,2]

1) 上海大学材料研究所, 上海 200072

2) 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444

摘 要 Zr-4合金大晶粒样品在360 ℃和18.6 MPa的0.01 mol/L LiOH水溶液中经过70和160 d腐蚀后, 采用EBSD, SEM和HRTEM等方法, 研究了氧化膜的显微组织和晶体结构, 以及氧化膜的厚度与金属晶粒表面取向的关系. 结果表明, 样品经过160 d腐蚀后, 金属晶粒表面取向在靠近(0001)附近时氧化膜相对较厚, 氧化膜的生长显示出明显的各向异性特征, 但是在腐蚀70 d后这种特征还不明显. 从腐蚀70 d后的样品中选取了表面取向接近(0001), $(10\bar{1}0)$和$(11\bar{2}0)$的金属晶粒, 研究了它们表面上氧化膜/金属界面处的显微组织, 不同取向金属晶粒表面上形成氧化膜的显微组织存在一定差别, 在取向接近(0001)的晶粒表面生成的氧化膜中的m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向差比较大, 氧化膜显微组织和晶体结构非常复杂, 除主要的m-ZrO_2外, 还存在c-ZrO_2, t-ZrO_2以及亚氧化物Zr_3O. 氧化膜显微组织在腐蚀过程中不断发生演化, 这会影响氧离子的扩散, 进而影响氧化膜的生长, 这种显微组织的演化过程还会受到氧化膜在不同取向晶粒表面上形成初期显微组织差别以及腐蚀时水化学条件的影响, 这是Zr-4在LiOH水溶液中腐蚀时会出现氧化膜生长各向异性特征的主要原因.

关键词 Zr-4, 耐腐蚀性, 各向异性生长, 氧化膜, 显微组织

中图法分类号 TL341 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)08-0993-08

INVESTIGATION OF THE ANISOTROPIC GROWTH OF OXIDE LAYERS FORMED ON Zr-4 ALLOYS CORRODED IN LiOH AQUEOUS SOLUTION

GOU Shaoqiu[1], *ZHOU Bangxin*[1,2], *XIE Shijing*[1], *XU Long*[1,2], *YAO Meiyi*[1], *LI Qiang*[1,2]

1) Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072

2) Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444

Correspondent: ZHOU Bangxin, professor, Tel: (021)56335353, E-mail: zhoubx@shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51171102 and 51271104)

Manuscript received 2015-01-16, in revised form 2015-04-23

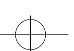
ABSTRACT Zr-4 coarse-grained specimens were corroded in static autoclave at 360 ℃, 18.6 MPa in 0.01 mol/L LiOH aqueous solution for 70 and 160 d exposure. EBSD, SEM and HRTEM were used to investigate the microstructures and crystal structures of oxide layers, and the relationships between the oxide thickness and the grain orientation of the metal matrix. The results showed that the oxide layers formed on the grain surfaces with the orientations nearby basal plane (0001) were thicker, and exhibited a prominent anisotropic for the oxide growth when Zr-4 specimens were corroded in LiOH aqueous solution for 160 d, but this was not the case for 70 d. The grains with the surface orientation nearby (0001), $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ were selected from the specimens corroded for 70 d to investigate the effect of metal grain orientation on the microstructure of oxide layers. The results showed that the crystal structure and microstructure of oxide layers formed on different metal grains were obviously different, and

* 国家自然科学基金项目 51171102 和 51271104 资助

收到初稿日期: 2015-01-16, 收到修改稿日期: 2015-04-23

作者简介: 苟少秋, 男, 1989年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00049



the scattering of m-ZrO_2 columnar grain orientations in the oxide layers formed on near basal plane (0001) was wider than that on near prismatic plane (10$\bar{1}$0) and (11$\bar{2}$0). Besides the majority of m-ZrO_2, c-ZrO_2, t-ZrO_2 and sub-oxide phase Zr_3O were also detected at the oxide/metal interface, and it showed that the microstructure and crystal structure of oxide layers were very complex. The microstructural evolution of oxide layers will affect the diffusion of oxygen and subsequently the growth of oxide. Therefore, the microstructural evolution of oxide layers, which was affected by the different microstructure of oxide layers formed initially on grains and the water chemistry of corrosion tests, resulted in the anisotropic growth of oxide layers when Zr-4 specimens were corroded in LiOH aqueous solution in subsequent corrosion tests.

KEY WORDS Zr-4, corrosion resistance, anisotropic growth, oxide layer, microstructure

由于金属Zr的热中子吸收截面小, 添加合金元素后的锆合金在高温高压水中具有良好的耐腐蚀性能和力学性能, 因此, 被广泛用作水冷核动力堆的燃料元件包壳材料. 在压水堆一回路冷却水中添加HBO_3, 利用^{10}B作为可燃毒物的同时, 需要添加LiOH调节pH值, 但是添加LiOH后对锆合金的耐腐蚀性能会产生有害的影响, 因而, 锆合金在LiOH水溶液中的耐腐蚀性能受到特别的关注, 并进行了深入的研究[1]. 随着核电技术的发展, 需要加深核燃料燃耗, 延长燃料组件换料周期, 这就需要发展耐水侧腐蚀性能更加优良的新型锆合金. 开展锆合金耐腐蚀性能的研究, 加深对锆合金腐蚀机理的认识, 有助于指导新型锆合金的研究和开发.

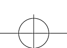
锆合金具有hcp晶体结构, 针对其腐蚀各向异性的问题, 研究人员[2~8]已做了大量的研究. Kim等[2]研究了小尺寸的纯Zr单晶在360 ℃和18.6 MPa水中的腐蚀行为, 结果表明氧化膜在(11$\bar{2}$0)晶面上生长的速率明显比(0001)晶面上的快. 孙国成等[5]利用测定氧化膜厚度的方法研究了具有轧制织构的Zr-4细晶样品在LiOH水溶液中腐蚀时样品3个不同面上氧化膜的生长特性, 观察到样品经过90 d腐蚀后, 在(0001)织构因子最大的轧面(S_N)上氧化膜生长速率急剧增加, 耐腐蚀性能很差; 而在织构因子较小的垂直于轧向的截面(S_R)和垂直于横向的截面(S_T)上氧化膜生长较慢, 氧化膜生长速率不发生转折, 具有较好的耐腐蚀性能. Zhou等[8]用大晶粒(0.2~0.8 mm)的Zr-4样品研究了在不同温度和不同水化学条件下氧化膜生长特性与晶粒表面取向的关系, 发现在500 ℃的过热蒸汽和360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀时, 氧化膜生长呈现显著的各向异性, 但是这种各向异性特征随着腐蚀条件不同又会发生变化, 并认为氧化膜的生长特性与氧化膜自身显微组织的演化过程有关, 而这种演化过程又会受到氧化膜/金属(O/M)界面处早期形成的氧化膜的显微组织特征的影响.

纯Zr发生氧化时, 其氧化产物在约1200 ℃以下唯一能够稳定存在的仅有单斜氧化锆(m-ZrO_2)[9]. 然而锆合金在高温高压水中腐蚀时, 氧化膜中不仅存在大量的m-ZrO_2, 同时也存在少量的四方氧化锆(t-ZrO_2), 尤其在O/M界面附近[10~15]. 出现这种现象与一些能够在室温下稳定t-ZrO_2的因素有关, 这些因素包括应力、晶粒尺寸、氧空位以及合金元素等[9,16~19]. 此外, 对锆合金上生成氧化膜的晶体取向进行了大量研究[20~22], 结果表明氧化膜是有织构的. 锆合金氧化过程中, 氧离子要通过氧化膜扩散才能到达O/M界面, 氧化膜的织构对于氧离子的扩散和氧化膜的生长也会有一定影响. 因此, 研究不同取向金属晶粒表面上氧化膜的显微组织的差别, 对于认识氧化膜生长各向异性的原因有重要的意义.

本工作采用Zr-4大晶粒样品, 研究了样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀时氧化膜生长特性与晶粒表面取向的关系, 并选取了晶粒表面取向接近(0001), (10$\bar{1}$0)以及(11$\bar{2}$0)的3个晶粒, 观察了O/M界面处的显微组织, 目的是研究金属晶粒表面取向对氧化膜形成初期显微组织的影响, 期望能进一步认识锆合金腐蚀时氧化膜生长各向异性的机理.

1 实验方法

在研究氧化膜厚度及显微组织与晶体取向之间关系时, 为减小晶界的干扰, 需要制备大晶粒样品. 本实验采用β相区加热淬火和α相区高温退火的方法获得大于0.5 mm的大晶粒样品. 根据文献[8]中的实验方法, 将0.9 mm厚的Zr-4板材切割成30 mm×10 mm大小的片状样品, 放入酸洗液中(10%HF+45%HNO_3+45%H_2O, 体积分数)进行酸洗, 样品再经自来水和去离子水清洗后用电吹风吹干, 然后真空(10^{-3} Pa)封装在石英管中, 在1020 ℃加热30 min后进行β相水淬, 在石英管迅速淬入水中的同时敲碎石英管. 用细砂纸磨去淬火时样品表面生成的蓝色氧化膜, 对样品进行酸洗, 清洗并干燥后重新真空封装在石英管中, 在800 ℃进行10 h真空



退火处理, 得到晶粒大小为0.2~0.8 mm的大晶粒样品. 然后在700 ℃再进行100 h真空退火处理以降低合金元素在α-Zr中的过饱和固溶含量.

腐蚀实验在静态高压釜中进行, 样品在360 ℃和18.6 MPa的0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀70和160 d后, 先用共晶成分的液态Pb-Bi合金将样品镶嵌在高度为30 mm, 直径为10 mm的Zr管中, 经低速锯切割制备扫描电镜(SEM)截面样品, 切割后的样品经砂纸打磨以及机械抛光, 最后用前文提到的混合酸进行化学抛光去除样品截面上的变形层. 用装配有背散射电子衍射(EBSD)的Apollo300 SEM测定截面上不同金属晶粒的取向, 并测量与之对应的氧化膜厚度.

用低速锯在腐蚀70 d后的试样上切割一块样品, 将其一面的氧化膜用砂纸磨掉, 直到厚度约0.1 mm为止: 用前文提到的混合酸在金属基体一侧化学抛光, 得到具有一定厚度且相对平整的金属表面, 再用去离子水清洗, 干燥后用EBSD测定表面上各晶粒的取向, 选取晶粒表面取向接近(0001), $(10\bar{1}0)$以及$(11\bar{2}0)$的3个晶粒, 再用Helios 600i双束(离子束与电子束)型聚焦离子束(FIB)在这3个大晶粒样品表面制备氧化膜截面的薄样品, 用JEM-2010F型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)研究氧化膜的显微组织和晶体结构.

2 实验结果与讨论

2.1 氧化膜厚度与金属晶粒表面取向的关系

Zr-4大晶粒样品在360 ℃和18.6 MPa的0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀70 d后, 测量了88个金属晶粒表面上氧化膜的厚度, 它们分布在1.5~3.0 μm之间, 将氧化膜厚度分为大于和小于2.5 μm 2个级别, 将它们与金属晶粒表面取向之间的关系画在反极图中, 如图1a所示. 从图中可看出, 由于氧化膜的厚度差异不大, 氧化膜生长各向异性的特征还不明显, 不过在晶粒表面取向靠近(0001)附近时氧化膜稍厚一些. 样品腐蚀160 d后, 测量了87个金属晶粒表面上氧化膜的厚度, 它们分布在3.0~50 μm之间, 将氧化膜厚度分为20.0~50.0 μm, 5.0~7.0 μm和小于4.5 μm 3个级别, 图1b是氧化膜厚度与金属晶粒取向之间的关系. 样品经过160 d腐蚀后, 金属晶粒表面取向在靠近(0001)附近时, 氧化膜的厚度相对较厚, 甚至有的晶粒上氧化膜的颜色已经从黑色转变为土黄色, 如图2a所示. 图2b是这种土黄色氧化膜截面的SEM像. 测量得到氧化膜的厚度约为50 μm, 与相邻晶粒表面上的氧化膜相差约10倍, 氧化膜的生长显示出明显的各向异性特征, 这与Zr-4大晶粒样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀340 d后得到的规律一致[7].

孙国成等[5]观察到具有轧制织构的Zr-4细晶样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀时, 在腐蚀转折

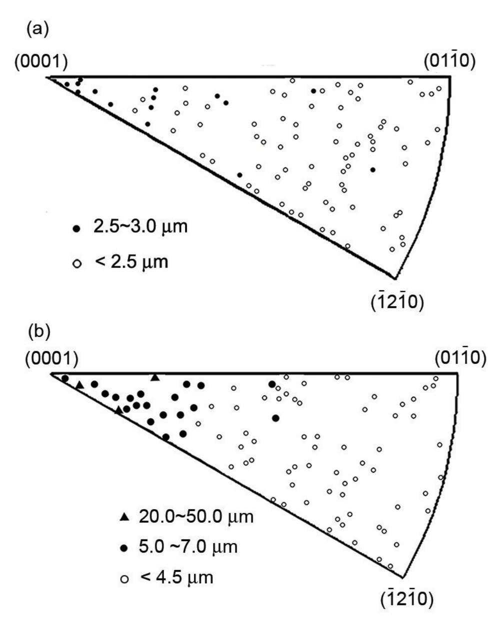
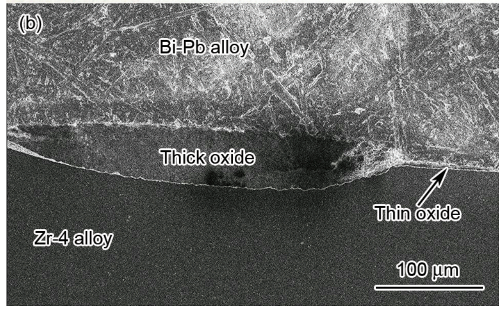


图1 Zr-4大晶粒样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀70和160 d后氧化膜厚度与金属晶粒取向之间关系的反极图

Fig.1 Inverse pole figures (IPFs) of the relationship between the oxide thickness and the surface orientation of metal grains obtained from Zr-4 coarse-grained specimens corroded at 360 ℃ in LiOH aqueous solution for 70 d (a) and 160 d (b)





Color online

图2 Zr-4大晶粒样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀160 d后氧化膜的表面形貌和截面SEM像

Fig.2 Surface morphology (a) and cross sectional SEM image (b) of the oxide layer formed on Zr-4 coarse-grained specimens corroded at 360 ℃ in LiOH aqueous solution for 160 d

发生之前, (0001) 织构因子最大的轧面(S_N)上的氧化膜生长速率与织构因子较小的垂直于轧向的截面(S_R)和垂直于横向的截面(S_T)上的近似一致; 然而在大约腐蚀90 d发生转折之后, S_N上的氧化膜生长速率急剧加快, 表现出较差的耐腐蚀性能. 腐蚀转折之前, S_N, S_R和S_T上氧化膜厚度几乎无差别, 氧化膜生长速率还没有显示出明显的各向异性特征, 这与腐蚀70 d时得到的结果(图1a)一致; 在腐蚀转折之后, 氧化膜生长各向异性的特征逐渐明显, 如腐蚀160 d后得到的图1b, 金属晶粒表面取向在(0001)附近时, 氧化膜生长速率增快, 因而织构取向因子较大的S_N上氧化膜的生长速率会增加, 与S_R和S_T上氧化膜厚度的差别逐渐加大, 氧化膜生长呈现明显的各向异性.

2.2 金属晶粒表面取向对氧化膜显微组织的影响

根据样品经过160 d腐蚀后氧化膜厚度在不同取向晶粒表面上的差别, 从腐蚀70 d后的样品中选择了金属晶粒表面取向接近(0001), $(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$的3个晶粒, 用FIB制备氧化膜截面的TEM薄样品, 观察氧化膜的显微组织, 如图3所示. 通过对比图3a~c的选区衍射(SAED)谱可以看出, 在(0001)面上生成的氧化膜中, m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向差比较大, SAED谱中形成了几乎连续的“眉状”衍射环(图3a). 而在$(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$面上生成的氧化膜中, m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向比较一致, SAED谱中只形成了断续的“眉状”衍射斑. 图3d~f是分别对应(0001), $(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$面上生成的氧化膜中m-ZrO_2柱状晶的暗场像. 可见图3d中柱状晶的取向比较分散、不相连, 而图3e和f中的柱状晶连成一片、取向比较一致. 这与杜晨曦等[23]研究Zr-4大晶粒样品在LiOH水溶液中腐蚀5 h后, 直接观察氧化膜薄样品显微组织的结果比较吻合. 以上观察结果说明, 样品在腐蚀转折发生前, 金属的晶粒取向不同时, 形成氧化膜的显微组织存在明显的差异.

2.3 氧化膜的晶体结构、晶体中的缺陷和应变

图4是$(10\bar{1}0)$面上生成氧化膜后O/M界面处及界面附近的HRTEM像和Fourier变换(FFT)图. 由图可见, O/M界面处氧化膜显微组织和晶体结构非常复杂, 晶粒彼此之间大多没有清楚的晶界, 图中用部分虚线以大致区分不同晶粒, 或者是不同晶体结构的氧化锆. 经FFT分析后发现, 在O/M界面处不仅存在m-ZrO_2, 还存在立方氧化锆(c-ZrO_2), t-ZrO_2以及亚氧化物Zr_3O. t-ZrO_2和c-ZrO_2在室温下不稳定, 是一种亚稳相. 金属Zr氧化生成氧化锆时的P.B.比(Pilling-Bedworth ratio)为1.56, 形成的氧化膜中将产生很大的压应力, 为了使应力得到部分弛

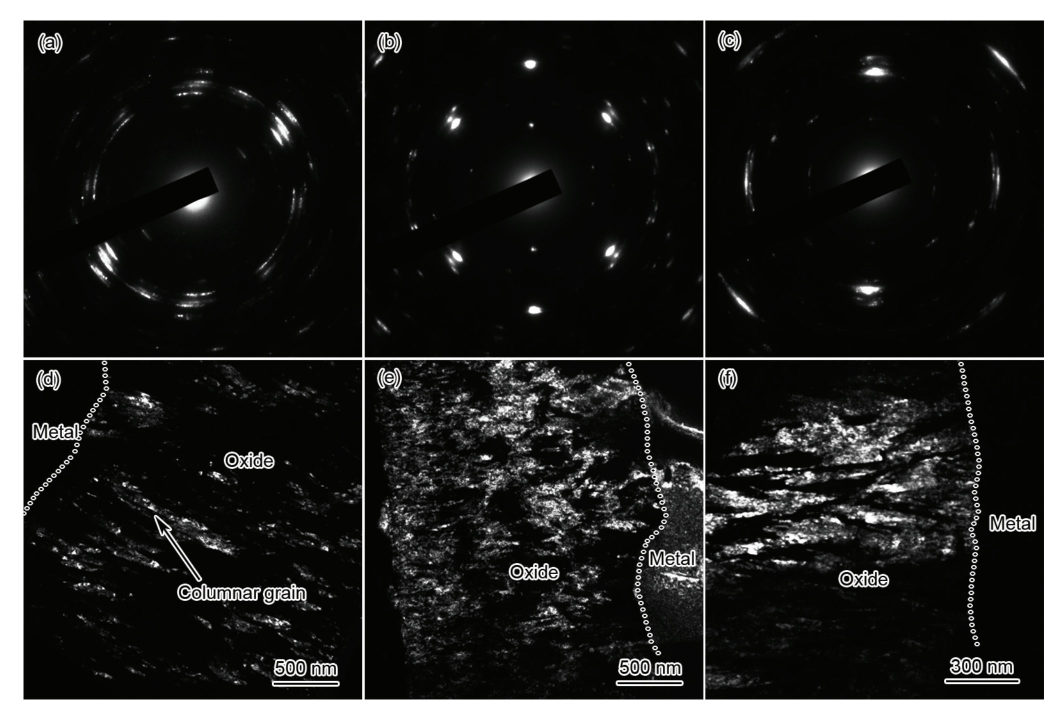


图3 Zr-4大晶粒样品腐蚀70 d后(0001), $(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$面上生长的氧化膜的SAED谱和相应晶面上氧化膜中m-ZrO_2柱状晶的TEM暗场像

Fig.3 SAED patterns (a~c) and dark field TEM images (d~f) of m-ZrO_2 columnar grains in oxide layers formed on the surface of metal grains near (0001) (a, d), $(10\bar{1}0)$ (b, e) and $(1\bar{2}10)$ (c, f) obtained from Zr-4 coarse-grained specimens corroded for 70 d

豫, 氧化锆的晶体中会生成许多缺陷, 包括空位、间隙原子、位错等, 大的压应力也可以使这些亚稳相被稳定下来[24]. 图4a中的Zr_3O可分为I-Zr_3O和II-Zr_3O 2个区域. I-Zr_3O和II-Zr_3O区域应为同一晶粒, 由于界面处大的压应力以及晶体堆叠产生Moiré条纹像的影响, 这2个区域的晶格条纹像有明显的差别, FFT图中有些原本消光的斑点由于晶格的畸变再次出现, 因而2者FFT图中斑点的分布也同样表现出差异.

对图4b中方框处c-ZrO_2晶体结构的(200)和(111)进行反Fourier变换(IFFT), 如图5a和b所示. 从图中的晶格条纹像可以看出, 晶体中存在大量的刃型位错(如图中箭头所示), 晶体发生了严重畸变. 采用几何相位分析(GPA)方法分析了图5a和b中的应变状态, 分别得到图5c和d, 图中蓝色(绿色)和红色分别代表受到压应变和拉应变的区域. 由蓝色(绿色)突变至红色的区域往往都对应着位错核心的位置, 也正是图5a和b中箭头所示处. 当晶体中存在刃型位错时, 位错周围的点阵会发生弹性畸变, 在多出半原子面一侧的周围原子会受到压应变, 而另一侧的原子则受到拉应变. 从图5c和d中应变场的总体来看, 在该区域内晶体的[111]方向比[100]方向受到的应变更大, 畸变更严重. 通过以上IFFT和GPA的分析结果可以看出, 氧化膜不仅显微组织和晶体结构复杂, 晶体中的缺陷、应力和应变状态也十分复杂, 这些复杂的因素相互影响, 将导致氧化膜的显微组织在腐蚀过程中发生不断演化, 直接影响氧离子的扩散, 因而也就影响了氧化膜的生长速率.

2.4 氧化膜显微组织的演化过程对氧化膜生长特性的影响

Zr的氧化过程始终发生在O/M界面处, 氧离子扩散通过氧化膜到达O/M界面的速率将是腐蚀后期决定氧化膜生长的重要原因. 因而, 随着腐蚀时间的延长, 氧化膜的显微组织演化对于合金的耐腐蚀性能起着关键的作用. 这种演化过程除了会受到腐蚀时的温度和水化学条件的影响外, 还与早期O/

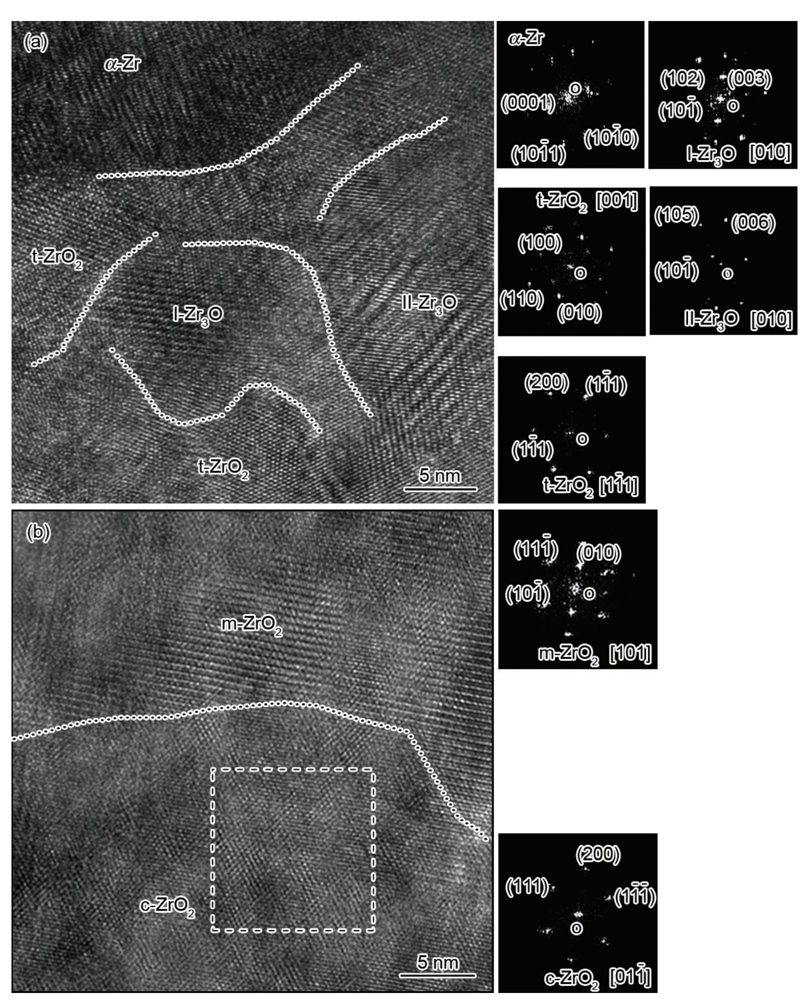
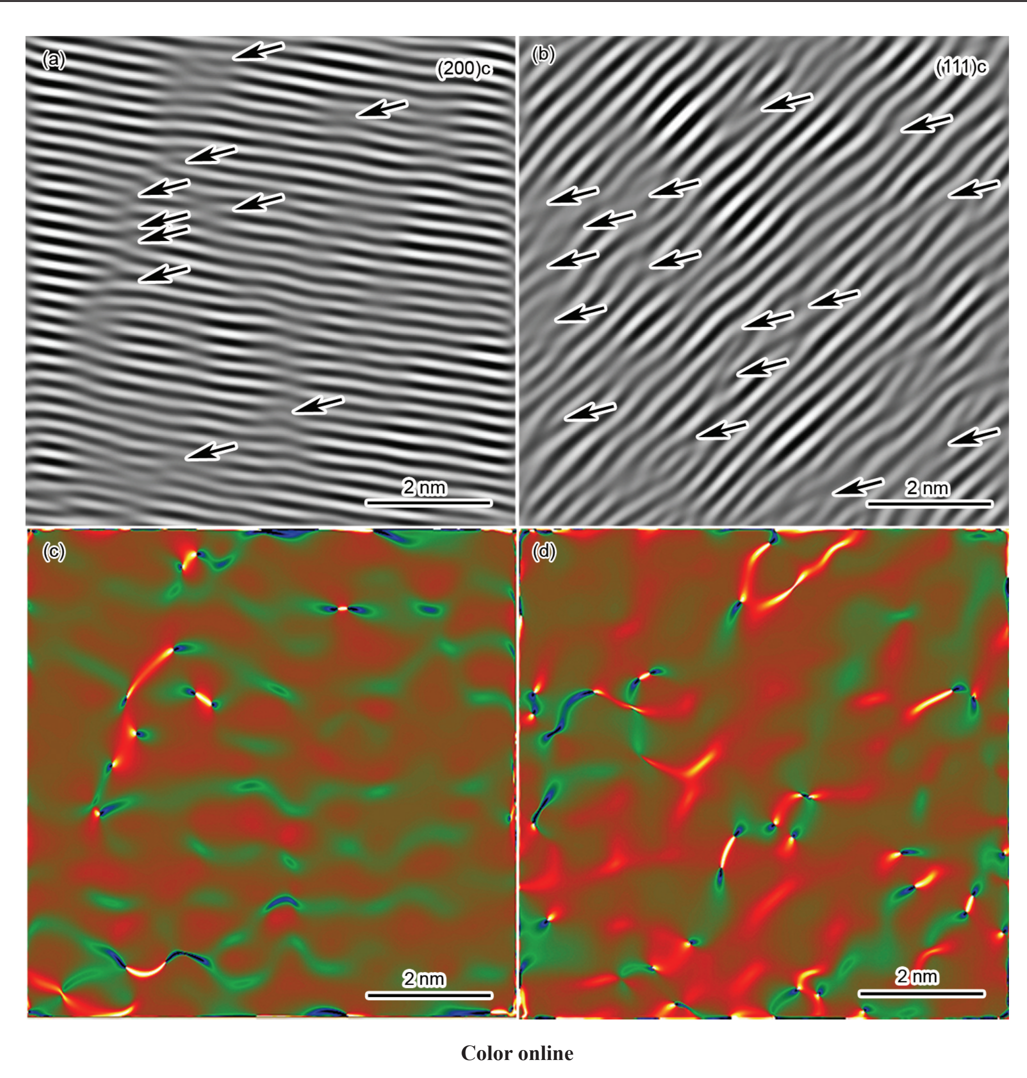


图4 (10$\bar{1}$0)面上氧化膜/金属(O/M)界面处氧化膜的HRTEM像和快速Fourier变换(FFT)图

Fig.4 HRTEM images and FFT patterns of the oxides at the oxide/metal (O/M) interface (a) and near the O/M interface (b) formed on (10$\bar{1}$0) plane



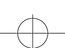
Color online

图5 图4b中方框处c-ZrO_2的(200)和(111)晶面的反Fourier变换图及应变分布图

Fig.5 IFFT patterns of (200) (a) and (111) (b) for c-ZrO_2 area outlined in Fig.4b and strain fields obtained from the geometric phase images analyzed using Fig.5a (c) and Fig.5b (d) (Arrows in Figs.5a and b show the dislocation cores)

M界面处形成氧化膜的显微组织特征有关[25,26]. 金属Zr氧化生成氧化锆时氧化膜中将产生很大的压应力, 而与氧化膜接触的金属基体会受到张应力[27], 在这种情况下生成的氧化锆晶体中会产生大量的缺陷, 以上的实验结果(图4和图5)也再次证明这一事实. 这些缺陷在温度以及应力作用下, 随着腐蚀时间的延长会发生扩散和凝聚, 容易在氧化锆晶粒的晶界处形成孔隙, 孔隙在应力作用下进一步发展成微裂纹, 加速氧离子的扩散, 也使氧化膜中的应力得到弛豫, 最终影响氧化膜的生长, 也影响了合金的耐腐蚀性能[24]. 耿建桥等[28]研究了锆合金在不同温度和不同水化学条件下腐蚀时, 氧化膜厚度在0.5~2.5 μm范围内时内应力的变化, 观察到氧化膜中的压应力随着氧化膜厚度增加而减小, 这也证明了氧化膜在生长过程中显微组织的确在发生不断演化.

此外, 氧化膜的演化还与腐蚀时的水化学条件有关. Zhou等[8]研究发现, Zr-4大晶粒样品在360 ℃和18.6 MPa 的0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀时, 氧化膜生长具有明显的各向异性, 而在360 ℃和18.6 MPa去离子水中腐蚀时则不明显. 通过研究锆合金在LiOH水溶液中腐蚀时氧化膜表面的起伏以及氧化膜内部孔隙和微裂纹的发展, 提出水溶液中的Li^+渗入氧化膜后, 吸附在孔隙壁上会降低氧化锆的表面自由能[24]. 从而促进了孔隙的形成和微裂纹的发展, 加速了氧化膜显微组织的演化过程, 加快了氧化膜的生长. 耿建桥等[28]发现, Zr-4样品在360 ℃和18.6 MPa 的0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀时, 氧化膜中的压应力要比相同温度下去离子水中腐蚀时的低很多, 这也说明了锆合金在LiOH水溶液中腐蚀时, 氧化膜显微组织更容易发生演化, 氧化膜中的内应力会发生更明显的弛豫.



从以上讨论可知, 由于氧化膜生成时晶体中会产生许多缺陷, 同时还存在很大的内应力, 因而, 在腐蚀过程中显微组织的演化是不可避免的. 如果O/M界面处形成氧化膜的显微组织特征还因为基体金属晶粒取向的不同而存在差别, 那么, 这种差异叠加在氧化膜显微组织的演化过程中, 则可能引起氧化膜生长各向异性的特征. 在(0001)面上生成的氧化膜中, m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向差比较大, 而在$(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$面上氧化膜中m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向比较一致(图3), 这样, 当氧化膜的显微组织发生演化后, 在(0001)面上生成的氧化膜中必然会产生更多有利于氧离子扩散的通道, 也会加快氧化膜的生长, 当样品在LiOH水溶中腐蚀时, 由于Li^+渗入氧化膜会加速显微组织的演化而使这样的过程更加明显. 这样就可以解释Zr-4合金在LiOH水溶液中腐蚀时, 氧化膜生长的各向异性要比去离子水中更加明显, 并且这样的过程需要在氧化膜生长至一定的厚度, 氧化膜中的内应力积累至一定的大小以后才会呈现出来. 图6分别为样品腐蚀160 d后不同厚度氧化膜的断口形貌. 图6a中氧化膜的厚度约为35 μm, 从其断口中可以看到氧化膜中存在许多孔隙和微裂纹(图6b). 而在图6c较薄的氧化膜(膜厚约4.4 μm)中孔隙和微裂纹较少, 氧化膜仍然比较致密(图6d). 因此, 结合图1和3所得的结果可知, 在LiOH水溶液中长时间腐蚀的过程中, 氧化膜显微组织的演化及其演化之后的结果将会受到早期氧化膜显微组织不同特征的影响, 柱状晶之间取向差别小、缺陷少的氧化膜, 显微组织演化缓慢, 不利于氧离子的扩散, 氧化膜生长也慢; 而柱状晶之间取向差别大、缺陷多的氧化膜中会产生更多的孔隙和微裂纹, 有利于氧离子的扩散而加速氧化膜的生长, 而氧化膜的加速生长又会促使氧化膜的内应力不断积累, 进而加速氧化膜显微组织演化, 产生更多的孔隙和微裂纹, 氧化膜的生长就更快. 在这样的过程中, Li^+渗入氧化膜吸附在孔隙和微裂纹的表面会降低氧化锆的表面自由能, 又进一步加速了氧化膜显微组织的演化, 使初始显微组织不同的氧化膜在生长过程中逐渐呈现更大的差别. 最终, 随着腐蚀时间的延长, 氧化膜显微组织的演化, 氧化膜的生长呈现出明显的各向异性特征.

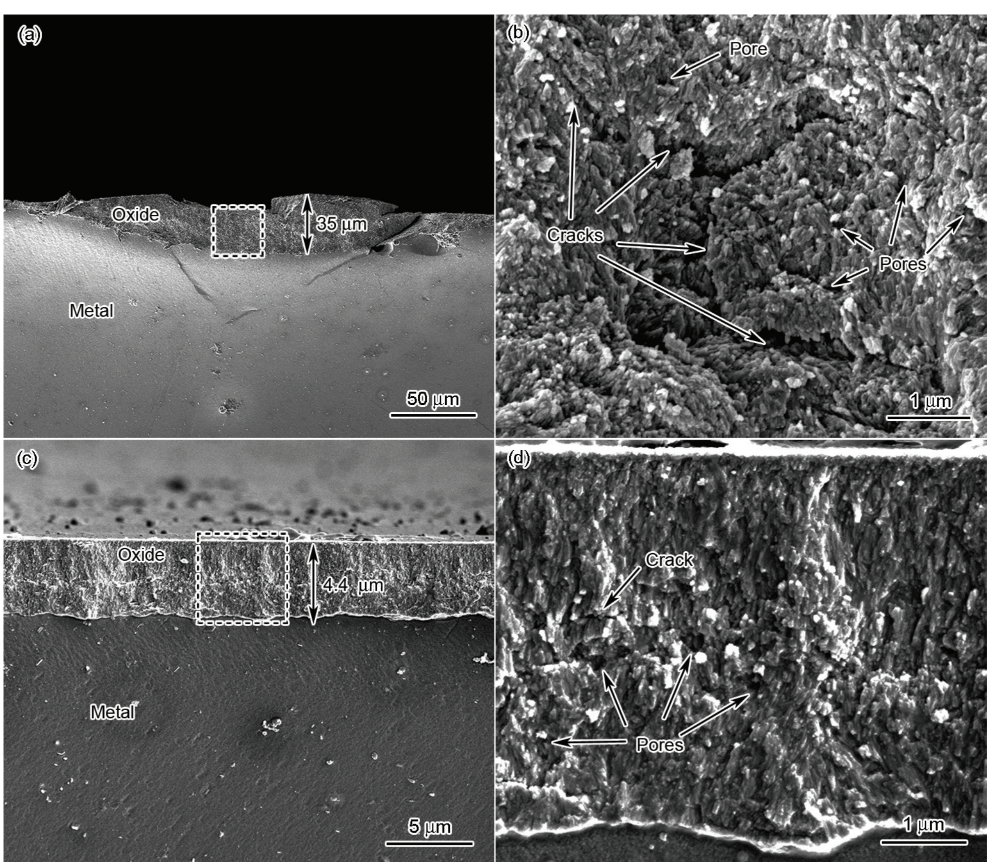


图6 Zr-4大晶粒样品在360 ℃的LiOH水溶液中腐蚀160 d时较厚以及较薄的氧化膜断口形貌

Fig.6 Fracture surface morphologies of the thicker (a, b) and the thinner (c, d) oxide layers formed on Zr-4 coarse-grained specimens corroded at 360 ℃ in LiOH aqueous solution for 160 d (Figs.6b and d show the enlarged images of virtual boxes in Figs.6a and c, respectively)

3 结论

(1) Zr-4大晶粒样品在360 ℃和18.6 MPa 的 0.01 mol/L LiOH水溶液中腐蚀70 d时, 氧化膜生长各向异性的特征还不明显, 但腐蚀160 d后, 金属晶粒表面取向在靠近(0001)附近时氧化膜相对较厚, 氧化膜的生长显示出明显的各向异性特征.

(2) 样品腐蚀70 d后, 不同取向金属晶粒表面上形成氧化膜的显微组织存在一定差别. 在(0001)面上生成的氧化膜中, m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向差比较大, SAED谱中形成了几乎连续的"眉状"衍射环, 而在$(10\bar{1}0)$和$(1\bar{2}10)$面上氧化膜中m-ZrO_2柱状晶晶粒之间的取向比较一致, SAED谱中形成了断续的"眉状"衍射斑.

(3) 氧化膜与金属基体界面附近的氧化膜显微组织和晶体结构非常复杂, 虽然主要是m-ZrO_2, 但还存在c-ZrO_2, t-ZrO_2以及亚氧化物Zr_3O. 氧化锆的晶体中存在大量位错, 晶格发生严重扭曲, 应变分布状态也很复杂.

(4) 氧化膜显微组织在腐蚀过程中不断发生演化, 这会影响氧离子的扩散而影响氧化膜的生长, 这种显微组织的演化过程还会受到氧化膜在不同取向晶粒表面上形成初期显微组织差别以及腐蚀时水化学条件的影响, 这是Zr-4合金在LiOH水溶液中腐蚀时会出现氧化膜生长各向异性特征的主要原因.

参考文献

[1] Han J H, Rheem K S. *J Nucl Mater*, 1994; 217: 197

[2] Kim H J, Kim T H, Jeong Y H. *J Nucl Mater*, 2002; 306: 44

[3] Bakradze G, Jeurgens P H, Mittemeijer J. *Surf Interface Anal*, 2010; 42: 588

[4] Charquet D, Tricot R, Wadier J F. In: Van Swam L F P, Eucken C M eds., *Zirconium in the Nuclear Industry, 8th International Symposium*, ASTM STP 1023, West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989: 374

[5] Sun G C, Zhou B X, Yao M Y, Xie S J, Li Q. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1103
(孙国成, 周邦新, 姚美意, 谢世敬, 李 强. 金属学报, 2012; 48: 1103)

[6] Favergeon J, Montesin T, Bertrand G. *Oxid Met*, 2005; 64: 253

[7] Zhang C S, Flinn B J, Mitchell I V, Norton P R. *Surf Sci*, 1991; 245: 373

[8] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y, Li Q, Xia S, Du C X, Xu G. In: Limbäck M, Barbéris P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*, ASTM STP 1529, Bridgeport: ASTM International, 2011: 620

[9] Garvie R C. *J Phys Chem*, 1965; 69: 218

[10] Preuss M, Frankel P, Lozano-Perez S, Hudson D, Polatidis E, Ni N, Wei J, English C, Storer S, Chong K B, Fitzpatrick M, Wang P, Smith J, Grovenor C, Smith G, Sykes J, Cottis B, Lyon S, Hallstadius L, Comstock R J, Ambard A, Blat-Yrieix M. In: Limbäck M, Barbéris P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium*, ASTM STP 1529, Bridgeport: ASTM International, 2011: 649

[11] Zhang H X, Fruchart D, Hill E K, Ortega L, Li Z K, Zhang J J, Sun J, Zhou L. *J Nucl Mater*, 2010; 396: 65

[12] Béchade J L, Dralet R, Goudeau P, Yvon P. *Mater Sci Forum*, 2000; 347: 471

[13] Jacquot T, Guillén R, François M, Bourniquel B, Senevat J. *Mater Sci Forum*, 1996; 228-231: 845

[14] Petigny N, Barberis P, Lemaignan C, Valot Ch, Lallemant M. *J Nucl Mater*, 2000; 280: 318

[15] Polatidis E, Frankel P, Wei J, Klaus M, Comstock R J, Ambard A, Lyon S, Cottis R A, Preuss M. *J Nucl Mater*, 2013; 432: 102

[16] Qin W, Nam C, Li H L, Szpunar J A. *Acta Mater*, 2007; 437: 280

[17] Cox B. *J Nucl Mater*, 2005; 336: 331

[18] Guo X, Schober T. *J Am Ceram Soc*, 2004; 87: 746

[19] Fabris S, Paxton A T, Finnis M W. *Acta Mater*, 2002; 50: 5171

[20] Yilmazbayhan A, Motta A T, Comstock R J, Sabol G P, Lai B, Cai Z H. *J Nucl Mater*, 2004; 324: 6

[21] Motta A T, Yilmazbayhan A, GomesdaSilva M J, Comstock R J, Was G S, Busby J T, Gartner E, Peng Q J, Jeong Y H, Park J Y. *J Nucl Mater*, 2007; 371: 61

[22] Yilmazbayhan A, GomesdaSilva M J, Motta A T, Kim H G, Jeong Y H, Park J Y, Comstock R J, Lai B, Cai Z H. In: Allen T R, King P J, Nelson L eds., *Proc 12th Int Conf on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, Slat Late City: TMS, 2005: 201

[23] Du C X, Peng J C, Li H, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 887
(杜晨曦, 彭剑超, 李 慧, 周邦新. 金属学报, 2011; 47: 887)

[24] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Liu W Q, Chu Y L. In: Kammenzind B, Limbäck M eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*, ASTM STP 1505, Baltimore: ASTM International, 2009: 360

[25] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Liu W Q, Chu Y L. *Corros Prot*, 2009; 30: 589
(周邦新, 李 强, 姚美意, 刘文庆, 褚于良. 腐蚀与防护, 2009; 30: 589)

[26] Zhou B X, Li Q, Liu W Q, Yao M Y, Chu Y L. *Rare Met Mater Eng*, 2006; 35: 1009
(周邦新, 李 强, 刘文庆, 姚美意, 褚于良. 稀有金属材料与工程, 2006; 35: 1009)

[27] Zhou B X, Jiang Y R. *Nucl Power Eng*, 1990; 11: 233
(周邦新, 蒋有荣. 核动力工程, 1990; 11: 233)

[28] Geng J Q, Zhou B X, Yao M Y, Wang J H, Zhang X, Li S L, Du C X. *J Shanghai Univ (Nat Sci Ed)*, 2011; 17: 293
(耿建桥, 周邦新, 姚美意, 王锦红, 张 欣, 李士炉, 杜晨曦. 上海大学学报(自然科学版), 2011; 17: 293)

(责任编辑:毕淑娟)

